



DEUTSCHES
PATENTAMT

②① Aktenzeichen: P 36 08 967.2
②② Anmeldetag: 18. 3. 86
④③ Offenlegungstag: 9. 10. 86

Behördeneigentum

DE 3608967 A1

⑤① // G02B 1/00

③① Unionspriorität: ③② ③③ ③①
02.04.85 DD WP C 03 C/274 752 3

⑦① Anmelder:
VEB JENAer GLASWERK, DDR 6900 Jena, DD

⑦② Erfinder:
Feltz, Adalbert, Prof. Dipl.-Chem.Dr.habil., DDR 6900
Jena, DD; Popp, Peter, Dipl.-Chem., DDR 1125
Berlin, DD; Kaps, Christian, Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.;
Göring, Rolf, Dipl.-Phys. Dr.rer.nat., DDR 6900 Jena,
DD

⑤④ Optisches Glas mit hohen Kationendiffusionskoeffizienten

Die Erfindung betrifft ein optisches Glas mit hoher Kationenbeweglichkeit bei gleichzeitiger guter bis sehr guter hydrolytischer Beständigkeit. Dies wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß das Glas mindestens aus Natriumoxid, Aluminiumoxid, Bortrioxid und Siliciumdioxid besteht und wie folgt zusammengesetzt ist:

Na_2O 20-40 Mol-%

Al_2O_3 20-40 Mol-%

B_2O_3 10-40 Mol-%

SiO_2 10-40 Mol-%

und daß es beim Eintauchen in eine Salzschnmelze bei Temperaturen wenig unterhalb der Transformationstemperatur durch Austausch von Na^+ -Ionen gegen Ti^+ -Ionen an der Oberfläche ein annähernd stufenförmiges Brechzahlprofil ausbildet. Dabei besteht die Salzschnmelze aus einem Gemisch von verschiedenen Sulfaten mit einem Ti-Gehalt von mehr als 10 Kationen-Prozent. Derartiges Glas ist für die Herstellung inhomogener optischer Medien für Anwendungen in der abbildenden Gradientenoptik bzw. Lichtleitermikrooptik geeignet.

DE 3608967 A1

Patentanspruch

1. Optisches Glas mit hohen Kationendiffusionskoeffizienten bei gleichzeitig guter bis sehr guter hydrolytischer Beständigkeit, dadurch gekennzeichnet, daß es wie folgt zusammengesetzt ist:

Na_2O	20 - 40 mol%
Al_2O_3	20 - 40 mol%
B_2O_3	10 - 40 mol%
SiO_2	10 - 40 mol%

und daß es beim Eintauchen in eine Salzschnmelze bei Temperaturen wenig unterhalb der Transformationstemperatur durch Austausch von Na^+ -Ionen gegen Tl^+ -Ionen an der Oberfläche ein annähernd stufenförmiges Brechzahlprofil ausbildet.

2. Optisches Glas nach Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, daß die Salzschnmelze aus einem Gemisch von verschiedenen Sulfaten besteht und einen Tl-Genalt von mehr als 10 Kationenprozent aufweist.

Optisches Glas mit hohen Kationendiffusionskoeffizienten

Die Erfindung betrifft ein optisches Glas mit hoher Kationenbeweglichkeit bei gleichzeitiger guter bis sehr guter hydrolytischer Beständigkeit. Derartiges Glas ist für die Herstellung inhomogener optischer Medien durch Interdiffusion z. B. auf dem Gebiet der abbildenden Gradientenoptik bzw. in Lichtleitermikrooptiken geeignet, indem ein definierter Brechzahlgradient erzeugt wird. Eine solche Modifizierung der optischen Eigenschaften setzt eine hohe Beweglichkeit sowohl der Kationen des Glases als auch der aus einem zweiten Medium diffundierenden Kationen voraus.

Das Transportverhalten glaseigener Kationen wird durch deren Selbstdiffusionskoeffizienten D_{M1} charakterisiert. Für Glas einer Kationenart ist dieser mit der elektrischen Gleichspannungsleitfähigkeit σ durch folgende Beziehung verknüpft:

$$D_{M1} = \frac{k \cdot T}{e^2 \cdot C_M} \cdot f \cdot \sigma$$

(k: Boltzmannkonst.; T: Temperatur;
e: Elementarladung; C_M : Konzentration
der Kationen; f: Havenverhältnis für
Glas 0,3 bis 0,5).

Den Transport der glasfremden Kationen beschreibt der durch Radiotraceruntersuchungen zugängliche Fremddiffusionskoeffizient D_{M2} . Der Interdiffusionskoeff. $\tilde{D}_{M1/M2}$ ergibt sich aus der Bestimmung des Konzentrationsprofils M_2 im Ergebnis von Ionenaustauschexperimenten, in denen das betreffende Glas bei

einer Temperatur unterhalb der Transformationstemperatur T_g dem Kontakt mit einem zweiten Ionenliefernden Medium unterworfen ist.

W Aus der Literatur sind eine Reihe von Arbeiten bekannt, die maximale Werte der Ionenleitfähigkeit von Gläsern anstreben. Derartige Gläser weisen jedoch in der Regel eine geringe hydrolytische Beständigkeit auf. Für deren Einsatz zur Herstellung mikrooptischer Strukturen ist im Prozeß der Modifizierung der optischen Eigenschaften in oberflächennahen Bereichen durch Interdiffusion sowie bei den nachfolgenden Verfahrensschritten bis zur Passivierung der Bauelemente eine hinreichende hydrolytische Beständigkeit zu erfüllen. Eine spezielle Entwicklung optischer Gläser mit gutem Ionentransportverhalten ist nicht bekannt. Die Patentschrift CO3C 2603373⁺ beschreibt den Ionenaustausch am handelsüblichen Glas KF3. Dabei werden in vertretbaren Zeiten (40 h) Austauschtiefen von 100 μ m erreicht. Die Brechzahl Differenz Δn zwischen Oberfläche und dem Glasinneren beträgt dabei $0,05 < \Delta n < 0,09$. Um die geforderten Brechzahl Differenzen zu realisieren, werden glaseigene Kationen im Verlaufe des Ionenaustausches durch einwertige Kationen höherer Polarisierbarkeit (Cu^+ , Ag^+ , Kb^+ , Cs^+ , Tl^+) substituiert. Dies geschieht aus Gründen der Formstabilität der Proben bei Temperaturen $T < T_g$ (T_g = Transformationstemperatur des Glases). Darum kommen häufig tief-schmelzende Nitratgemische zum Einsatz, die jedoch besonders im Falle von TlNO_3 eine geringe thermische Stabilität aufweisen. Für vergleichsweise stabile Sulfatschmelzen sind Schmelzpunkte kennzeichnend, die meist oberhalb der Transformationstemperatur von Gläsern mit geeignetem Ionenaustauschverhalten liegen.

M Ziel der Erfindung ist ein optisches Glas neuer chemischer Zusammensetzung, das auf Grund hoher Werte des Kationendiffusionskoeffizienten die Einstellung definierter Brechzahlgradienten bis zu relativ großen Austauschtiefen gestattet. Darüber hinaus soll es einen möglichst hohen T_g -Wert aufweisen, um den Einsatz von Sulfatschmelzen zu gestatten. In Kombination mit den genannten Eigenschaften soll das Glas gleichzei-

+ DD-WP 220290

BAD ORIGINAL

tig eine günstige Erschmelzbarkeit und gute hydrolytische Beständigkeit zeigen.

Aufgabe der Erfindung ist es, auf der Basis des quaternären Systems $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ durch geeignete Wahl der Zusammensetzung ein neues optisches Glas mit hohem Kationendiffusionskoeffizienten bei zugleich hinreichend hohem Tg-Wert und hoher hydrolytischer Beständigkeit sowie günstigem Einschmelz- und Verarbeitungsverhalten in einer bisher unbekannten Kombination der genannten Eigenschaften aufzufinden. Dabei werden in dem quaternären System die gute Hydrolysebeständigkeit und hohe Ionenleitfähigkeit von Natriumalumosilicatgläsern mit der vergleichsweise leichten Erschmelzbarkeit von Natriumborosilicatgläsern kombiniert. Das Glas wurde im Pt-Tiegel bei Temperaturen 1250 bis 1450 °C ohne Läuterzusätze erschmolzen.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß das Glas eine Zusammensetzung 20 - 40 mol% Na_2O , 20 - 40 mol% Al_2O_3 , 10 - 40 mol% B_2O_3 , 10 - 40 mol% SiO_2 aufweist und daß es beim Eintauchen in eine Salzschnmelze bei Temperaturen wenig unterhalb der Transformationstemperatur durch Austausch von Na^+ -Ionen gegen Tl^+ -Ionen an der Oberfläche ein annähernd stufenförmiges Brechzahlprofil ausbildet und die Salzschnmelze aus einem Gemisch von verschiedenen Sulfaten besteht und einen Tl-Gehalt von mehr als 10 Kationenprozent aufweist.

Die elektrische Leitfähigkeit dieses Glases bei Temperaturen im Bereich 300 bis 400 °C ist um den Faktor 10 größer als im Glas KF3, wobei die hydrolytische Beständigkeit nach TGL RGW 1569 vergleichbar ist. Die hohen Tg-Werte bis zu 625 °C erlauben den Einsatz von thermisch stabilen, Thallium enthaltenden Sulfatschnmelzen. Die in 40 h erreichten Brechzahländerungen Δn betragen bis zu 0,09 bei einer Austauschtiefe von 100 μm . Es wird eine Konzentrationsabhängigkeit der Na/Tl -Interdiffusionskoeffizienten $\tilde{D}_{\text{Na/Tl}}$ festgestellt, die eine Möglichkeit eröffnet, ohne elektrische Zusatzfelder Brech-

zählprofile zu erzeugen, die für bestimmte Anwendungszwecke wie die Stufenindexfaser gefordert werden. Erfindungsgemäß kommen dabei die Schmelzen $(\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{PbSO}_4)_{0,5}(\text{Tl}_2\text{SO}_4)_{0,5}$ und $(0,56 \text{ ZnSO}_4 \cdot 0,44 \text{ Na}_2\text{SO}_4)_{1-x}(\text{Tl}_2\text{SO}_4)_x$; $0 < x \leq 0,3$ zum Einsatz.

Radiotraceruntersuchungen mit $^{110}\text{m-Ag}$ ergeben bei 450°C und einer Diffusionszeit von 9 h die beträchtliche Eindringtiefe von 300 - 400 μm Tiefe (bezogen auf eine gemessene Ag-Konzentration, die 1/10 der Oberflächenkonzentration beträgt).

B

Das Wesen der Erfindung soll an folgenden Beispielen näher erläutert werden.

In Tabelle 1 sind unter der Bezeichnung 1 bis 10 eine Auswahl von Gläsern mit dem Molverhältnis Na_2O zu $\text{Al}_2\text{O}_3 = 1$, die der Ebene $\text{NaAlO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ der Fig. 1 entsprechen, zusammen mit den Eigenschaftswerten zusammengestellt: Verbrauch an 0,01 NHCl gemäß TGL RGW 1569, spezifische Leitfähigkeit σ bei 300°C , die Aktivierungsenergie der Leitfähigkeit E_A , der aus der Leitfähigkeit berechnete Diffusionskoeffizient $D\sigma$, die Transformationstemperatur T_g und der im Bereich der Transformationstemperatur vorliegende Diffusionskoeffizient $D(T_g)$ sowie die Brechzahl n_c und die Dichte ρ . Der Tracer-Interdiffusionskoeffizient D_{Ag} und der Interdiffusionskoeffizient $\tilde{D}_{\text{Na/Tl}}$ sind für zwei Gläser in Tabelle 2 angegeben.

Das durch Ionenaustausch mit Tl_2SO_4 -haltigen Salzschnmelzen erreichte Brechzahlprofil, welches durch Vermessen der Modeninterferenz erhalten wird, ist in Fig. 2 gezeichnet.

Tabelle 1

Zusammensetzung in mol%
Glas Na₂O Al₂O₃ SiO₂ B₂O₃

	al 0,01 NHCl g Al ₂ O ₃				$\sigma_{300}^{\circ C}$ $\Omega^{-1} cm^{-1}$	$\frac{E_A}{eV}$	$\frac{D_{300}^{\circ C} 10^{10}}{cm^2 \cdot s^{-1}}$	$\frac{D_{TC} \cdot 10^8}{cm^2 \cdot s^{-1}}$	$\frac{E_K}{K}$	n_c	$\frac{\rho}{g cm^{-3}}$
1	20	45	15	0,1	-4,82	0,71	5,71	6,3	817	1,5005	2,384
2	25	37,5	12,5	0,17	-4,50	0,66	5,6	9,2	831	1,5096	2,436
3	30	30	10	12	-5,24	0,80	8,07	9,15	897	1,517	2,480
4	25	25	25	2,4	-6,16	0,61	0,22	0,71	781	1,5042	2,341
5	30	20	20	30,8	-4,72	0,70	5,04	3,3	783	1,5117	2,425
6	35	15	15	235	-4,35	0,63	10,2	5,3	833	./.	2,470
7	25	12,5	37,5	35	-5,90	0,86	0,41	0,24	733	1,5095	2,380
8	30	10	30	130	-4,45	0,75	9,66	5,5	762	1,5100	2,381
9	40	20	20	360	-4,30	0,72	9,3	2,1	683	1,5159	2,462
10	55	15	15	400	-2,92	0,53	154	2,3	594	./.	2,496

3608967

BAD ORIGINAL

Tabelle 2

Glas	$\frac{D_{Ag}}{cm^2 s^{-1}}$ (400 °C)	$\frac{\tilde{D}_{Na/Tl}}{cm^2 s^{-1}}$ (473 °C)
2	$2,6 \cdot 10^{-9}$	10^{-11}
8	$8,94 \cdot 10^{-10}$	$3 \cdot 10^{-11} - 10^{-8}$

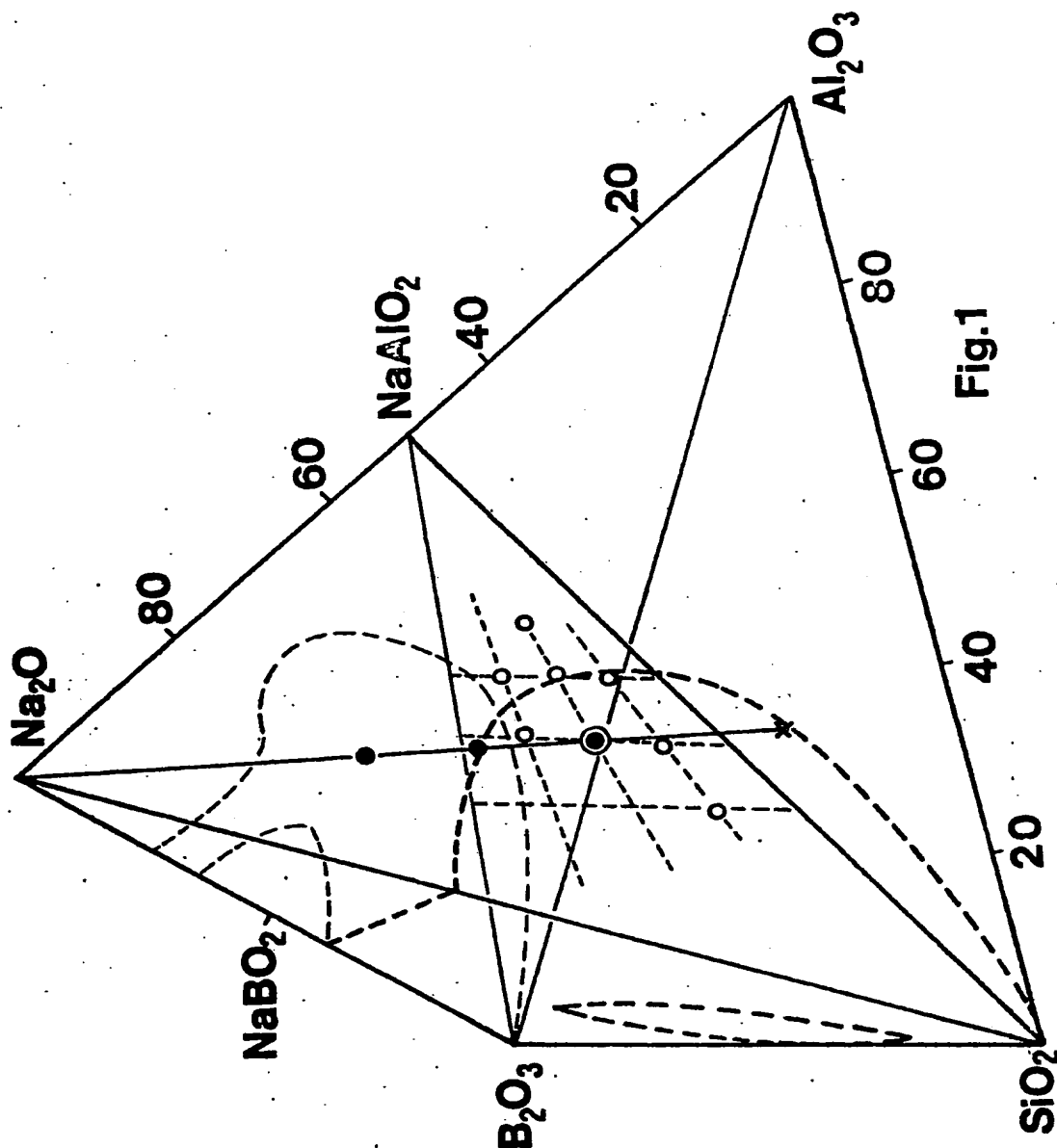
BAD ORIGINAL

- 9 -

Nummer:
Int. Cl.4:
Anmeldetag:
Offenlegungstag:

3608967

36 08 967
C 03 C 3/064
18. März 1986
9. Oktober 1986



- 8 -

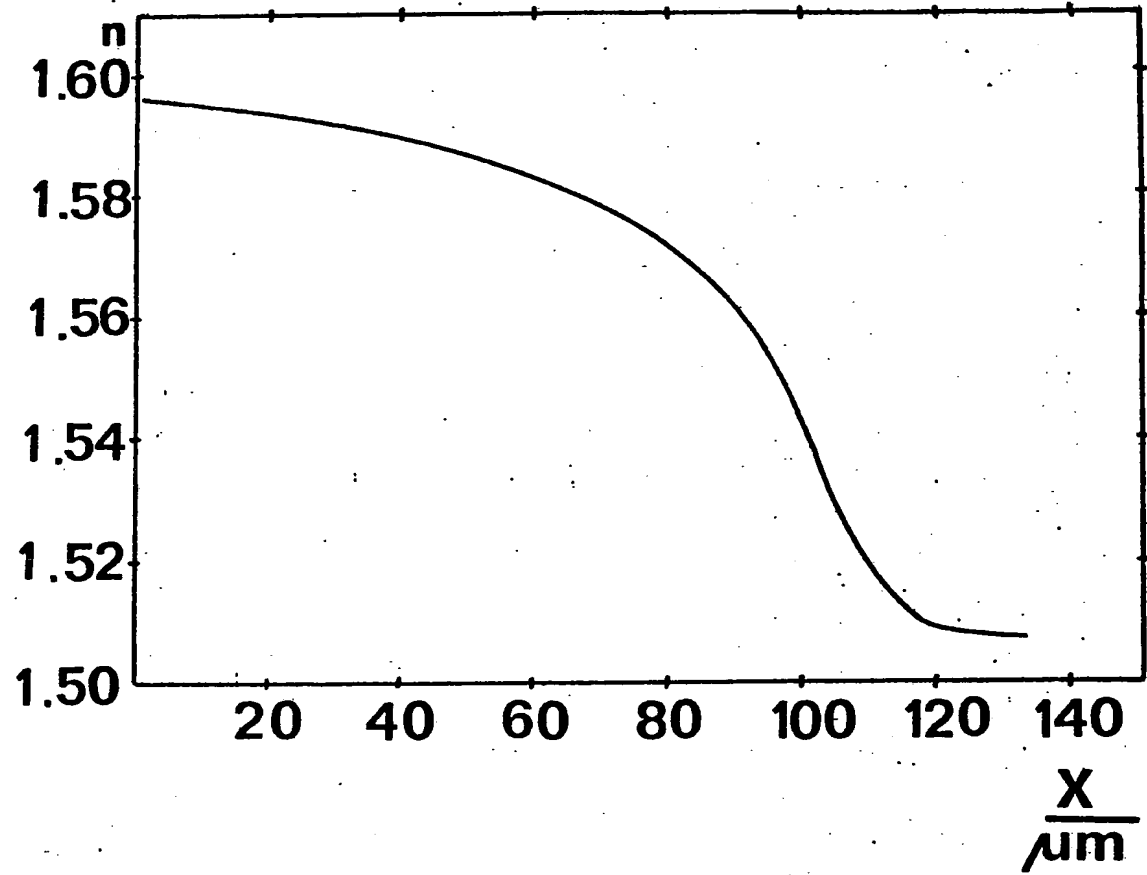


Fig.2